

PCTWELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

| | | | |
|---|---|----|--|
| (51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : | C07C 69/75, 67/303, 51/36, 61/09, C08K 5/12 | A1 | (11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 99/32427 |
| | | | (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 1. Juli 1999 (01.07.99) |

| | | | |
|--|---|------------------------------|----|
| (21) Internationales Aktenzeichen: | PCT/EP98/08346 | | |
| (22) Internationales Anmeldedatum: | 18. Dezember 1998 (18.12.98) | | |
| (30) Prioritätsdaten: | 197 56 913.7 | 19. Dezember 1997 (19.12.97) | DE |
| | 198 32 088.4 | 16. Juli 1998 (16.07.98) | DE |
| (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): | BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen (DE). | | |
| (72) Erfinder; und | | | |
| (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): | BRUNNER, Melanie [DE/DE]; Anton-Bruckner-Strasse 10, D-67105 Schifferstadt (DE). BÖTTCHER, Arnd [DE/DE]; Karolinenstrasse 24, D-67227 Frankenthal (DE). BREITSCHEIDEL, Boris [DE/DE]; Trifelsring 61a, D-67117 Limburgerhof (DE). HALBRITTER, Klaus [DE/DE]; Leisberg 32, D-69124 Heidelberg (DE). HENKELMANN, Jochem [DE/DE]; Bassermannstrasse 25, D-68165 Mannheim (DE). THIL, Lucien [FR/DE]; Ruwerstrasse 1, D-67117 Limburgerhof (DE). PINKOS, Rolf [DE/DE]; Birkental 3a, D-67098 Bad Dürkheim (DE). | | |

(54) Title: METHOD FOR HYDROGENATING BENZENE POLYCARBOXYLIC ACIDS OR DERIVATIVES THEREOF BY USING A CATALYST CONTAINING MACROPORES

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HYDRIERUNG VON BENZOLPOLYCARBONSÄUREN ODER DERIVATEN DAVON UNTER VERWENDUNG EINES MAKROPOREN AUFWEISENDEN KATALYSATORS

(57) Abstract

The invention relates to a method for hydrogenating a benzene polycarboxylic acid or a derivative thereof or of a mixture comprised of two or more thereof with a gas containing hydrogen in the presence of a catalyst. Said catalyst comprises ruthenium as an active metal which is deposited alone or together with at least one metal of subgroups I, VII, or VIII of the periodic table on a support, whereby the support contains macropores. The invention also relates to novel hydrogenated products obtained by hydrogenating benzene polycarboxylic acid (derivatives) and to the use thereof as plasticizers in plastics.

(57) Zusammenfassung

Verfahren zur Hydrierung einer Benzolpolycarbonsäure oder eines Derivats davon oder eines Gemisches aus zwei oder mehr davon mit einem Wasserstoff enthaltenden Gas in Gegenwart eines Katalysators, der als Aktivmetall Ruthenium alleine oder zusammen mit mindestens einem Metall der I., VII. oder VIII. Nebengruppe des Periodensystems, aufgebracht auf einem Träger, umfaßt, wobei der Träger Makroporen aufweist, sowie neue Hydrierungsprodukte erhältlich durch Hydrierung von Benzolpolycarbonsäure(derivaten) sowie deren Verwendung als Weichmacher in Kunststoffen.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

| | | | | | | | |
|-----------|------------------------------|-----------|-----------------------------------|-----------|---|-----------|--------------------------------|
| AL | Albanien | ES | Spanien | LS | Lesotho | SI | Slowenien |
| AM | Armenien | FI | Finnland | LT | Litauen | SK | Slowakei |
| AT | Österreich | FR | Frankreich | LU | Luxemburg | SN | Senegal |
| AU | Australien | GA | Gabun | LV | Lettland | SZ | Swasiland |
| AZ | Aserbaidschan | GB | Vereinigtes Königreich | MC | Monaco | TD | Tschad |
| BA | Bosnien-Herzegowina | GE | Georgien | MD | Republik Moldau | TG | Togo |
| BB | Barbados | GH | Ghana | MG | Madagaskar | TJ | Tadschikistan |
| BE | Belgien | GN | Guinea | MK | Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien | TM | Turkmenistan |
| BF | Burkina Faso | GR | Griechenland | ML | Mali | TR | Türkei |
| BG | Bulgarien | HU | Ungarn | MN | Mongolei | TT | Trinidad und Tobago |
| BJ | Benin | IE | Irland | MR | Mauretanien | UA | Ukraine |
| BR | Brasilien | IL | Israel | MW | Malawi | UG | Uganda |
| BY | Belarus | IS | Island | MX | Mexiko | US | Vereinigte Staaten von Amerika |
| CA | Kanada | IT | Italien | NE | Niger | UZ | Usbekistan |
| CF | Zentralafrikanische Republik | JP | Japan | NL | Niederlande | VN | Vietnam |
| CG | Kongo | KE | Kenia | NO | Norwegen | YU | Jugoslawien |
| CH | Schweiz | KG | Kirgisistan | NZ | Neuseeland | ZW | Zimbabwe |
| CI | Côte d'Ivoire | KP | Demokratische Volksrepublik Korea | PL | Polen | | |
| CM | Kamerun | KR | Republik Korea | PT | Portugal | | |
| CN | China | KZ | Kasachstan | RO | Rumänien | | |
| CU | Kuba | LC | St. Lucia | RU | Russische Föderation | | |
| CZ | Tschechische Republik | LI | Liechtenstein | SD | Sudan | | |
| DE | Deutschland | LK | Sri Lanka | SE | Schweden | | |
| DK | Dänemark | LR | Liberia | SG | Singapur | | |
| EE | Estland | | | | | | |

5 **Verfahren zur Hydrierung von Benzolpolycarbonsäuren oder Derivaten da-
von unter Verwendung eines Makroporen aufweisenden Katalysators**

10

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Hydrierung von Benzolpolycarbonsäuren oder Derivaten davon, wie z.B. Estern und/oder Anhydriden, durch Inkontaktbringen einer oder mehrerer Benzolpolycarbonsäuren oder eines oder mehrerer Derivate davon mit einem Wasserstoff enthaltenden Gas in Gegenwart
15 eines Makroporen aufweisenden Katalysators.

Ferner betrifft die vorliegende Erfindung auch ausgewählte Vertreter der erhaltenen Hydrierungsprodukte an sich, d.h. die entsprechenden Cyclohexanverbindungen, insbesondere Cyclohexandicarbonsäureester und Cyclohexantricarbonsäureester,
20 insbesondere der mit dem erfundungsgemäßen Verfahren erhaltenen Cyclohexandicarbonsäureester und Cyclohexantricarbonsäureester. Außerdem betrifft die vorliegende Erfindung auch die Verwendung der erhaltenen Cyclohexanpolycarbonsäuren als Weichmacher in Kunststoffen.

25 In der US 5,286,898 und der US 5,319,129 wird Dimethylterephthalat an geträgeren Pd-Katalysatoren, die mit Ni, Pt und/oder Ru versetzt sind, bei Temperaturen \geq 140 °C und einem Druck zwischen 50 und 170 bar zum entsprechenden Hexahydrodimethylterephthalat hydriert. In der DE-A 28 23 165 werden aromatische Carbonsäureester an geträgeren Ni-, Ru-, Rh-, und/ oder Pd-
30 Katalysatoren zu den entsprechenden cycloaliphatischen Carbonsäure-estern bei 70 bis 250 °C und 30 bis 200 bar hydriert. In der US 3,027,398 wird die Hydrierung

von Dimethylterephthalat an geträgerten Ru-Katalysatoren bei 110 bis 140 °C und 35 bis 105 bar beschrieben.

Die EP-A 0 603 825 betrifft ein Verfahren zur Herstellung von 1,4-
5 Cyclohexandicarbonsäure durch Hydrierung von Terephthalsäure unter Verwendung eines geträgerten Palladium-Katalysators, wobei als Träger Aluminiumoxid, Siliciumdioxid oder Aktivkohle verwendet wird. Das dort beschriebene Verfahren ist insbesondere dadurch charakterisiert, daß die in einer ersten Stufe erhaltene 1,4-Cyclohexandicarbonsäure enthaltende Lösung mit Dampf in Kontakt gebracht wird
10 und dadurch in dieser Lösung enthaltene Verunreinigungen extrahiert werden.

Dieses Verfahren ist jedoch nur auf Säuren anwendbar, da bei der Anwendung auf Derivate, wie z.B. Ester, Anhydride, usw. die Gefahr von Hydrolyse besteht. Die Verwendung eines Makroporen aufweisenden Trägers wird in dieser Anmeldung mit keinem Wort erwähnt.

15

Bislang wurden als Weichmacher in Kunststoffen, wie z.B. PVC sehr häufig Phthalsäureestern, wie z.B. Dibutyl-, Dioctyl- oder Diisononyester der Phthalsäure verwendet, wie dies z.B. aus der FR-A 23 97 131 hervorgeht. Diesen wird jedoch seit kurzer Zeit nachgesagt, daß sie gesundheitlich nicht unbedenklich sind, sodaß
20 ihre Verwendung in Kunststoffen zur Verwendung von z.B. Kinderspielzeug immer stärker in der Kritik steht und in einigen Ländern bereits verboten ist.

Die Verwendung von einigen Cyclohexan-1,2-dicarbonsäureestern als Weichmacher ist ebenfalls aus dem Stand der Technik bekannt. So sind die Verwendung von
25 Cyclohexandicarbonsäuredimethyl oder -diethylestern (DE-A 28 23 165) und Cyclohexan-1,2-dicarbonsäuredi(2-ethylhexyl)ester (DE-A 12 63 296), als Weichmacher in Kunststoffen beschrieben.

Der vorliegenden Erfindung lag die primäre Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur
30 Hydrierung von Benzolpolycarbonsäure(derivate)n, insbesondere Benzoldicarbon-

säureestern unter Verwendung spezifischer Katalysatoren zur Verfügung zu stellen, mit deren Hilfe die entsprechenden kernhydrierten Derivate, insbesondere Cyclohexandicarbonsäureester mit sehr hoher Selektivität und Raum-Zeit-Ausbeute ohne signifikante Nebenreaktionen erhalten werden können.

5

Eine weitere Aufgabe der vorliegenden Erfindung lag in der Bereitstellung neuer Produkte, die durch die erfindungsgemäße Hydrierung von Benzolpolycarbonsäure(derivaten) erhältlich sind, und sich vorzugsweise zur Verwendung als Weichmacher in Kunststoffen eignen sollten.

10

Demgemäß betrifft die vorliegende Erfindung ein Verfahren zur Hydrierung einer Benzolpolycarbonsäure oder eines Derivats davon oder eines Gemischs aus zwei oder mehr davon durch Inkontaktbringen der Benzolpolycarbonsäure oder des Derivats davon oder des Gemischs aus zwei oder mehr davon mit einem Wasser-
stoff enthaltenden Gas in Gegenwart eines Katalysators, der als Aktivmetall
15 mindestens ein Metall der VIII. Nebengruppe des Periodensystems alleine oder zusammen mit mindestens einem Metall der I. oder VII. Nebengruppe des Periodensystems, aufgebracht auf einem Träger, umfaßt, dadurch gekennzeichnet,
daß der Träger Makroporen aufweist,

20 mit der Maßgabe, daß

sofern Terephthalsäuredimethylester hydriert wird, die Hydrierung mit einem Katalysator, der
als Aktivmetall Ruthenium alleine oder zusammen mit mindestens einem Metall der I., VII oder VIII. Nebengruppe des Periodensystems, aufgebracht auf einem Träger,
25 umfaßt, wobei der Träger einen mittleren Poredurchmesser von mindestens 50 nm und eine BET-Oberfläche von höchstens 30 m²/g aufweist und die Menge des Aktivmetalls 0,01 bis 30 Gew.- %, bezogen auf das Gesamtgewicht des Katalysator, beträgt, und das Verhältnis der Oberflächen des Aktivmetalls und des Katalysatorträgers kleiner 0,05 ist, oder
30 einem Katalysator, der als Aktivmetall Ruthenium alleine oder zusammen mit mindestens einem Metall der I., VII oder VIII. Nebengruppe des Periodensystems in

einer Menge von 0,01 bis 30 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Katalysators, aufgebracht auf einem Träger, umfaßt, wobei 10 bis 50% des Porenvolumens des Trägers von Makroporen mit einem Porendurchmesser im Bereich von 50 nm bis 10.000 nm und 50 bis 90% des Porenvolumens des Trägers von Mesoporen 5 mit einem Porendurchmesser im Bereich von 2 bis 50 nm gebildet werden, wobei sich die Summe der Anteile der Porenvolumina zu 100% addiert, ausgeschlossen ist.

In einer bevorzugten Ausführungsform betrifft die vorliegende Erfindung ein Verfahren zur Hydrierung einer Benzolpolycarbonsäure oder eines Derivats davon 10 oder eines Gemischs aus zwei oder mehr davon, wobei der Katalysator als Aktivmetall mindestens ein Metall der VIII. Nebengruppe des Periodensystems alleine oder zusammen mit mindestens einem Metall der I. oder VII. Nebengruppe des Periodensystems, aufgebracht auf einem Träger, umfaßt, wobei der Träger einen mittleren Porendurchmesser von mindestens 50 nm und eine BET-Oberfläche 15 von höchstens 30 m²/g aufweist und die Menge des Aktivmetalls 0,01 bis 30 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Katalysators, beträgt (Katalysator 1).

Ferner betrifft sie ein derartiges Verfahren, wobei der Katalysator als Aktivmetall mindestens ein Metall der VIII. Nebengruppe des Periodensystems alleine oder zusammen mit mindestens einem Metall der I. oder VII. Nebengruppe des Periodensystems in einer Menge von 0,01 bis 30 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Katalysators, aufgebracht auf einem Träger, umfaßt, wobei 10 bis 50% des Porenvolumens des Trägers von Makroporen mit einem Porendurchmesser im Bereich von 50 nm bis 10.000 nm und 50 bis 90% des Porenvolumens des Trägers von 20 Mesoporen mit einem Porendurchmesser im Bereich von 2 bis 50 nm gebildet werden, wobei sich die Summe der Anteile der Porenvolumina zu 100% addiert 25 (Katalysator 2).

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform betrifft die vorliegende Erfindung 30 ein Verfahren, wie oben definiert, wobei der Katalysator (Katalysator 3) als Aktivmetall mindestens ein Metall der VIII. Nebengruppe des Periodensystems

alleine oder zusammen mit mindestens einem Metall der I. oder VII. Nebengruppe des Periodensystems in einer Menge von 0,01 bis 30 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Katalysators, aufgebracht auf einem Träger, umfaßt, wobei der Träger einen mittleren Porendurchmesser von mindestens 0,1 μm , und eine BET-
5 Oberfläche von höchstens 15 m^2/g aufweist. Als Träger können prinzipiell alle Träger eingesetzt werden, die Makroporen aufweisen, d.h. Träger, die ausschließlich Makroporen aufweisen sowie solche, die neben Makroporen auch Meso- und/oder Mikroporen enthalten.

10 Als Aktivmetall können prinzipiell alle Metalle der VIII. Nebengruppe des Periodensystems eingesetzt werden. Vorzugsweise werden als Aktivmetalle Platin, Rhodium, Palladium, Cobalt, Nickel oder Ruthenium oder ein Gemisch aus zwei oder mehr davon eingesetzt, wobei insbesondere Ruthenium als Aktivmetall verwendet wird. Unter den ebenfalls verwendbaren Metallen der I. oder VII. oder
15 aber der I. und der VII. Nebengruppe des Periodensystems, die ebenfalls allesamt prinzipiell verwendbar sind, werden vorzugsweise Kupfer und/oder Rhenium eingesetzt.

Die Begriffe "*Makroporen*" und "*Mesoporen*" werden im Rahmen der vorliegenden
20 Erfinung so verwendet, wie sie in *Pure Appl. Chem.*, 45, S. 79 (1976) definiert sind, nämlich als Poren, deren Durchmesser oberhalb von 50 nm (Makroporen) oder deren Durchmesser zwischen 2 nm und 50 nm liegt (Mesoporen).

Der Gehalt des Aktivmetalls beträgt im allgemeinen ungefähr 0,01 bis ungefähr 30
25 Gew.-%, vorzugsweise ungefähr 0,01 bis ungefähr 5 Gew.-% und insbesondere ungefähr 0,1 bis ungefähr 5 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des verwendeten Katalysators, wobei die bei den im folgenden beschriebenen, vorzugsweise eingesetzten Katalysatoren 1 bis 3 vorzugsweise verwendeten Gehalte nochmals bei der Diskussion dieser Katalysatoren einzeln angegeben sind.

Derivats davon" umfaßt alle Benzopolycarbonsäuren an sich, wie z.B. Phthalsäure, Isophthalsäure, Terephthalsäure, Trimellitsäure, Trimesinsäure, Hemimellitsäure und Pyrromellitsäure und Derivate davon, wobei insbesondere Mono-, Di- und ggf. Tri- und Tetraester, insbesondere Alkylester, und Anhydride zu nennen sind. Die 5 vorzugsweise eingesetzten Verbindungen werden untenstehend im Abschnitt "Die Verfahrensführung" nochmals kurz erläutert.

Im folgenden sollen nunmehr die vorzugsweise verwendeten Katalysatoren 1 bis 3 detailliert beschrieben werden. Dabei erfolgt die Beschreibung beispielhaft unter 10 Bezugnahme auf die Verwendung von Ruthenium als Aktivmetall. Die untenstehenden Angaben sind auch auf die anderen verwendbaren Aktivmetalle, wie hierin definiert, übertragbar.

15 KATALYSATOR 1

Die erfindungsgemäß verwendeten Katalysatoren 1 können technisch hergestellt werden durch Auftragen mindestens eines Metalls der VIII. Nebengruppe des Periodensystems und gegebenenfalls mindestens eines Metalls der I. oder VII. 20 Nebengruppe des Periodensystems auf einem geeigneten Träger.

Die Auftragung kann durch Tränken des Trägers in wäßrigen Metallsalzlösungen, wie z.B. wäßrigen Rutheniumsalzlösungen, durch Aufsprühen entsprechender Metallsalzlösungen auf den Träger oder durch andere geeignete Verfahren erreicht 25 werden. Als Metallsalze der I., VII. oder VIII. Nebengruppe des Periodensystems eignen sich die Nitrate, Nitrosylnitrate, Halogenide, Carbonate, Carboxylate, Acetylacetone, Chlorokomplexe, Nitritokomplexe oder Aminkomplexe der entsprechenden Metalle, wobei die Nitrate und Nitrosylnitrate bevorzugt sind.

30 Bei Katalysatoren, die neben dem Metall der VIII. Nebengruppe des Periodensystems noch weitere Metalle als Aktivmetall auf dem Träger aufgetragen

enthalten, können die Metallsalze bzw. Metallsalzlösungen gleichzeitig oder nacheinander aufgebracht werden.

Die mit der Metallsalzlösung beschichteten bzw. getränkten Träger werden anschließend, vorzugsweise bei Temperaturen von 100 bis 150 °C, getrocknet und wahlweise bei Temperaturen von 200 bis 600 °C, vorzugsweise von 350 bis 450 °C calciniert. Bei getrennter Auftränkung wird der Katalysator nach jedem Tränkschritt getrocknet und wahlweise calciniert, wie oben beschrieben. Die Reihenfolge, in der die Aktivkomponenten aufgetränkt werden, ist dabei frei wählbar.

10

Anschließend werden die beschichteten und getrockneten sowie wahlweise calcinierten Träger durch Behandlung in einem Gasstrom, der freien Wasserstoff enthält, bei Temperaturen von ungefähr 30 bis ungefähr 600 °C, vorzugsweise von ungefähr 150 bis ungefähr 450 °C aktiviert. Vorzugsweise besteht der Gasstrom aus 15 50 bis 100 Vol.-% H₂ und 0 bis 50 Vol.-% N₂.

Die Metallsalzlösung oder -lösungen werden in einer solchen Menge auf den oder die Träger aufgebracht, daß der Gesamtgehalt an Aktivmetall, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Katalysators, ungefähr 0,01 bis ungefähr 30 Gew.-%, vorzugsweise ungefähr 0,01 bis ungefähr 5 Gew.-%, weiter bevorzugt ungefähr 20 0,01 bis ungefähr 1 Gew.-%, und insbesondere ungefähr 0,05 bis ungefähr 1 Gew.-% beträgt.

Die Metalloberfläche auf dem Katalysator 1 beträgt dabei insgesamt vorzugsweise 25 ungefähr 0,01 bis ungefähr 10 m²/g, weiter bevorzugt ungefähr 0,05 bis ungefähr 5 m²/g und insbesondere ungefähr 0,05 bis ungefähr 3 m²/g des Katalysators. Die Metalloberfläche wird mittels der von J. Lemaitre et al. in "*Characterization of Heterogeneous Catalysts*", Hrsg. Francis Delaney, Marcel Dekker, New York 1984, S. 310 - 324, beschriebenen Chemisorptionsverfahren bestimmt.

30

Im erfindungsgemäß verwendeten Katalysator 1 beträgt das Verhältnis der Oberflächen des/der Aktivmetalls/-metalle und des Katalysatorträgers vorzugsweise weniger als ungefähr 0,05, wobei der untere Grenzwert bei ungefähr 0,0005 liegt.

- 5 Die zur Herstellung der erfindungsgemäß verwendeten Katalysatoren verwendbaren Trägermaterialien sind solche, die makroporös sind und einen mittleren Poredurchmesser von mindestens ungefähr 50 nm, vorzugsweise mindestens ungefähr 100 nm, insbesondere mindestens ungefähr 500 nm aufweisen und deren Oberfläche nach BET bei höchstens ungefähr 30 m²/g, vorzugsweise höchstens ungefähr 15 m²/g,
10 weiter bevorzugt höchstens ungefähr 10 m²/g, insbesondere höchstens ungefähr 5 m²/g und weiter bevorzugt höchstens ungefähr 3 m²/g liegt. Der mittlere Poredurchmesser des Trägers beträgt vorzugsweise ungefähr 100 nm bis ungefähr 200 µm, weiter bevorzugt ungefähr 500 nm bis ungefähr 50 µm. Die Oberfläche des Trägers beträgt vorzugsweise ungefähr 0,2 bis ungefähr 15 m²/g, weiter bevorzugt
15 ungefähr 0,5 bis ungefähr 10 m²/g, insbesondere ungefähr 0,5 bis ungefähr 5 m²/g und weiter bevorzugt ungefähr 0,5 bis ungefähr 3 m²/g.

Die Oberfläche des Trägers wird bestimmt nach dem BET-Verfahren durch N₂-Adsorption, insbesondere nach DIN 66131. Die Bestimmung des mittleren Poredurchmesser und der Porengrößenverteilung erfolgt durch Hg-Porosimetrie, insbesondere nach DIN 66133.

Vorzugsweise kann die Porengrößenverteilung des Trägers annähernd bimodal sein, wobei die Poredurchmesserverteilung mit Maxima bei etwa 600 nm und etwa 20
25 µm bei der bimodalen Verteilung eine spezielle Ausführungsform der Erfindung darstellt.

Weiter bevorzugt ist ein Träger mit einer Oberfläche von 1,75 m²/g, der diese bimodale Verteilung des Poredurchmessers aufweist. Das Porenvolumen dieses
30 bevorzugten Trägers beträgt vorzugsweise etwa 0,53 ml/g.

Als makroporöses Trägermaterial verwendbar sind beispielsweise Makroporen aufweisende Aktivkohle, Siliciumcarbid, Aluminiumoxid, Siliciumdioxid, Titandioxid, Zirkoniumdioxid, Magnesiumoxid, Zinkoxid oder Gemische aus zwei oder mehr davon, wobei Aluminiumoxid und Zirkoniumdioxid vorzugsweise 5 verwendet werden.

Weitere Details bezüglich Katalysator 1 bzw. zu seiner Herstellung sind der DE-A 196 24 484.6 zu entnehmen, deren diesbezüglicher Inhalt durch Bezugnahme vollständig in die vorliegende Anmeldung einbezogen wird.

10

KATALYSATOR 2

Die erfindungsgemäß verwendeten Katalysatoren 2 enthalten ein oder mehrere Metalle der VIII. Nebengruppe des Periodensystems als Aktivkomponente(n) auf 15 einem Träger, wie hierin definiert. Bevorzugt werden Ruthenium, Palladium und/oder Rhodium als Aktivkomponente(n) verwendet.

Die erfindungsgemäß verwendeten Katalysatoren 2 können technisch hergestellt werden durch Auftragen mindestens eines Aktivmetalls der VIII. Nebengruppe des 20 Periodensystems, vorzugsweise Ruthenium oder Palladium und gegebenenfalls mindestens eines Metalls der I. oder VII. Nebengruppe des Periodensystems auf einem geeigneten Träger. Die Auftragung kann durch Tränken des Trägers in wässrigen Metallsalzlösungen, wie z.B. Ruthenium- oder Palladiumsalzlösungen, durch Aufsprühen entsprechender Metallsalzlösungen auf den Träger oder durch andere 25 geeignete Verfahren erreicht werden. Als Metallsalze zur Herstellung der Metallsalzlösungen eignen sich die Nitrato, Nitrosylnitrato, Halogenide, Carbonate, Carboxylate, Acetylacetone, Chlorokomplexe, Nitritokomplexe oder Aminkomplexe der entsprechenden Metalle, wobei die Nitrato und Nitrosylnitrato bevorzugt sind.

30

Bei Katalysatoren, die mehrere Aktivmetalle auf den Träger aufgetragen enthalten,

können die Metallsalze bzw. Metallsalzlösungen gleichzeitig oder nacheinander aufgebracht werden.

Die mit der Metallsalzlösung beschichteten bzw. getränkten Träger werden 5 anschließend getrocknet, wobei Temperaturen von 100 bis 150 °C bevorzugt sind.

Wahlweise können diese Träger bei Temperaturen von 200 bis 600 °C, vorzugsweise von 350 bis 450 °C calciniert werden. Anschließend werden die beschichteten Träger durch Behandlung in einem Gasstrom, der freien Wasserstoff enthält, bei Temperaturen von 30 bis 600 °C, vorzugsweise von 100 bis 450 °C und 10 insbesondere von 100 bis 300 °C aktiviert. Der Gasstrom besteht vorzugsweise aus 50 bis 100 Vol.-% H₂ und 0 bis 50 Vol.-% N₂.

Werden auf die Träger mehrere Aktivmetalle aufgetragen und erfolgt das Auftragen nacheinander, so kann der Träger nach jedem Auftragen bzw. Tränken bei Temperaturen von 100 bis 150 °C getrocknet werden und wahlweise bei Temperaturen von 15 200 bis 600 °C calciniert werden. Dabei kann die Reihenfolge, in der die Metallsalzlösung aufgetragen oder aufgetränkt wird, beliebig gewählt werden.

Die Metallsalzlösung wird in einer solchen Menge auf den/die Träger aufgebracht, 20 daß der Gehalt an Aktivmetall 0,01 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise 0,01 bis 10 Gew.-%, weiter bevorzugt 0,01 bis 5 Gew.-%, und insbesondere 0,3 bis 1 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Katalysators, beträgt.

Die Metalloberfläche auf dem Katalysator beträgt insgesamt vorzugsweise 0,01 bis 25 10 m²/g, besonders bevorzugt 0,05 bis 5 m²/g und weiter bevorzugt 0,05 bis 3 m²/g des Katalysators. Die Metalloberfläche wurde durch das Chemisorptionsverfahren gemessen, wie es in J. Lemaitre et al., "Characterization of Heterogeneous Catalysts", Hrsg. Francis Delaney, Marcel Dekker, New York (1984), S. 310 - 324, beschrieben ist.

Im erfindungsgemäß verwendeten Katalysator 2 beträgt das Verhältnis der Oberflächen des mindestens einen Aktivmetalls und des Katalysatorträgers weniger als ungefähr 0,3, vorzugsweise weniger als ungefähr 0,1 und insbesondere ungefähr 0,05 oder weniger, wobei der untere Grenzwert bei ungefähr 0,0005 liegt.

5

Die zur Herstellung der erfindungsgemäß verwendeten Katalysatoren 2 verwendbaren Trägermaterialien besitzen Makroporen und Mesoporen.

Dabei weisen die erfindungsgemäß verwendbaren Träger eine Porenverteilung auf, 10 dergemäß ungefähr 5 bis ungefähr 50%, vorzugsweise ungefähr 10 bis ungefähr 45%, weiter bevorzugt ungefähr 10 bis ungefähr 30 und insbesondere ungefähr 15 bis ungefähr 25% des Porenvolumens von Makroporen mit Poredurchmessern im Bereich von ungefähr 50 nm bis ungefähr 10.000 nm und ungefähr 50 bis ungefähr 95%, vorzugsweise ungefähr 55 bis ungefähr 90%, weiter bevorzugt ungefähr 70 15 bis ungefähr 90% und insbesondere ungefähr 75 bis ungefähr 85% des Porenvolumens von Mesoporen mit einem Poredurchmesser von ungefähr 2 bis ungefähr 50 nm gebildet werden, wobei sich jeweils die Summe der Anteile der Porenvolumina zu 100% addiert.

20 Das Gesamtporenvolumen der erfindungsgemäß verwendeten Träger beträgt ungefähr 0,05 bis 1,5 cm³/g, vorzugsweise 0,1 bis 1,2 cm³/g und insbesondere ungefähr 0,3 bis 1,0 cm³/g. Der mittlere Poredurchmesser der erfindungsgemäß verwendeten Träger beträgt ungefähr 5 bis 20 nm, vorzugsweise ungefähr 8 bis ungefähr 15 nm und insbesondere ungefähr 9 bis ungefähr 12 nm.

25

Vorzugsweise beträgt die Oberfläche des Trägers ungefähr 50 bis ungefähr 500 m²/g, weiter bevorzugt ungefähr 200 bis ungefähr 350 m²/g und insbesondere ungefähr 250 bis ungefähr 300 m²/g des Trägers.

30 Die Oberfläche des Trägers wird nach dem BET-Verfahren durch N₂-Adsorption, insbesondere nach DIN 66131, bestimmt. Die Bestimmung des mittleren

Porendurchmesser und der Größenverteilung erfolgt durch Hg-Porosimetrie, insbesondere nach DIN 66133.

Obwohl prinzipiell alle bei der Katalysatorherstellung bekannten Trägermaterialien, 5 d.h. die die oben definierte Porengrößenverteilung aufweisen, eingesetzt werden können, werden vorzugsweise Makroporen aufweisende Aktivkohle, Siliciumcarbid, Aluminiumoxid, Siliciumdioxid, Titandioxid, Zirkoniumdioxid, Magnesiumoxid, Zinkoxid oder deren Gemische, weiter bevorzugt Aluminiumoxid und Zirkoniumdioxid, eingesetzt.

10

Weitere Details bezüglich Katalysator 2 bzw. zu seiner Herstellung sind der DE-A 196 24 485.4 zu entnehmen, deren diesbezüglicher Inhalt durch Bezugnahme vollständig in die vorliegende Anmeldung einbezogen wird.

15

KATALYSATOR 3

Die erfindungsgemäß verwendeten Katalysatoren 3 können technisch hergestellt werden durch Auftragen eines Aktivmetalls der VIII. Nebengruppe des 20 Periodensystems und gegebenenfalls mindestens eines Metalls der I. oder VII. Nebengruppe des Periodensystems auf einen geeigneten Träger. Die Auftragung kann durch Tränken des Trägers in wässrigen Metallsalzlösungen, wie z.B. Rutheniumsalzlösungen, durch Aufsprühen entsprechender Metallsalzlösungen auf den Träger oder durch andere geeignete Verfahren erreicht werden. Als 25 Rutheniumsalze zur Herstellung der Rutheniumsalzlösungen wie auch als Metallsalze der I., VII. oder VIII. Nebengruppe eignen sich die Nitrate, Nitrosylnitrate, Halogenide, Carbonate, Carboxylate, Acetylacetonate, Chlorokomplexe, Nitritokomplexe oder Aminkomplexe der entsprechenden Metalle, bevorzugt sind dabei die Nitrate und Nitrosylnitrate.

30

Bei Katalysatoren, die mehrere Metalle auf den Träger aufgetragen enthalten,

können die Metallsalze bzw. Metallsalzlösungen gleichzeitig oder nacheinander aufgebracht werden.

Die mit der Rutheniumsalz- bzw. Metallsalzlösung beschichteten bzw. getränkten
5 Träger werden sodann getrocknet, vorzugsweise bei Temperaturen von 100 bis 150 °C, und wahlweise bei Temperaturen von 200 bis 600 °C calciniert.

Darauffolgend werden die beschichteten Träger aktiviert durch Behandlung der beschichteten Träger in einem Gasstrom, der freien Wasserstoff enthält, bei
10 Temperaturen von 30 bis 600 °C, vorzugsweise von 150 bis 450 °C. Der Gasstrom besteht vorzugsweise aus 50 bis 100 Vol-% H₂ und 0 bis 50 Vol-% N₂.

Werden auf die Träger neben dem Aktivmetall der VIII. Nebengruppe des Periodensystems Metalle der I. oder VII. Nebengruppe aufgetragen und erfolgt das
15 Auftragen nacheinander, so kann der Träger nach jedem Auftragen bzw. Tränken bei Temperaturen von 100 bis 150 °C getrocknet werden und wahlweise bei Temperaturen von 200 bis 600 °C calciniert werden. Dabei kann die Reihenfolge, in der die Metallsalzlösungen aufgetragen oder aufgetränkt werden, beliebig gewählt werden.

20

Die Metallsalzlösung wird in einer solchen Menge auf den oder die Träger aufgebracht, daß 0,01 bis 30 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Katalysators, an Aktivmetall auf den Träger aufgebracht vorliegen. Vorzugsweise beträgt diese Menge 0,2 bis 15 Gew.-%, besonders bevorzugt etwa 0,5 Gew.-%.

25

Die Metalloberfläche auf dem Katalysator 3 beträgt insgesamt vorzugsweise 0,01 bis 10 m²/g, besonders bevorzugt 0,05 bis 5 m²/g, insbesondere 0,05 bis 3 m² pro g des Katalysators.

30 Die zur Herstellung der erfundungsgemäß verwendeten Katalysatoren 3 ver-

wendbaren Trägermaterialien sind vorzugsweise solche, die makroporös sind und einen mittleren Porendurchmesser von mindestens $0,1\text{ }\mu\text{m}$, vorzugsweise mindestens $0,5\text{ }\mu\text{m}$, und eine Oberfläche von höchstens $15\text{ m}^2/\text{g}$ aufweisen, vorzugsweise höchstens $10\text{ m}^2/\text{g}$, besonders bevorzugt höchstens $5\text{ m}^2/\text{g}$, insbesondere höchstens $3\text{ m}^2/\text{g}$. Bevorzugt liegt der mittlere Porendurchmesser des Trägers in einem Bereich von $0,1$ bis $200\text{ }\mu\text{m}$, insbesondere von $0,5$ bis $50\text{ }\mu\text{m}$. Bevorzugt beträgt die Oberfläche des Trägers $0,2$ bis $15\text{ m}^2/\text{g}$, besonders bevorzugt $0,5$ bis $10\text{ m}^2/\text{g}$, insbesondere $0,5$ bis $5\text{ m}^2/\text{g}$, speziell $0,5$ bis $3\text{ m}^2/\text{g}$ des Trägers.

10 Die Oberfläche des Trägers wird bestimmt nach dem BET-Verfahren durch N_2 -Adsorption, insbesondere nach DIN 66131. Die Bestimmung des mittleren Porendurchmessers und der Porengrößenverteilung erfolgte durch Hg-Porosimetrie, insbesondere nach DIN 66133. Vorzugsweise kann die Porengrößenverteilung des Trägers annähernd bimodal sein, wobei die Porendurchmesserverteilung mit
15 Maxima bei etwa $0,6\text{ }\mu\text{m}$ und etwa $20\text{ }\mu\text{m}$ bei der bimodalen Verteilung eine spezielle Ausführungsform der Erfindung darstellt.

Besonders bevorzugt ist ein Träger mit einer Oberfläche von etwa $1,75\text{ m}^2/\text{g}$, der diese bimodale Verteilung des Porendurchmessers aufweist. Das Porenvolumen
20 dieses bevorzugten Trägers beträgt vorzugsweise etwa $0,53\text{ ml/g}$.

Als makroporöses Trägermaterial verwendbar sind beispielsweise Makroporen aufweisende Aktivkohle, Siliciumcarbid, Aluminiumoxid, Siliciumdioxid, Titandioxid, Zirkoniumdioxid, Magnesiumoxid, Zinkoxid oder deren Gemische.
25 Bevorzugt sind Aluminiumoxid und Zirkoniumdioxid.

Weitere Details bezüglich Katalysator 3 bzw. zu seiner Herstellung sind der DE-A 196 04 791.9 zu entnehmen, deren diesbezüglicher Inhalt durch Bezugnahme vollständig in die vorliegende Anmeldung einbezogen wird.

DIE VERFAHRENSFÜHRUNG

Im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens wird die Hydrierung im allgemeinen bei einer Temperatur von ungefähr 50 bis 250 °C, vorzugsweise ungefähr 70 bis 220 5 °C durchgeführt. Die dabei verwendeten Drücke liegen in der Regel bei oberhalb von 10 bar, vorzugsweise ungefähr 20 bis ungefähr 300 bar.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann entweder kontinuierlich oder diskontinuierlich durchgeführt werden, wobei die kontinuierliche Verfahrensdurchführung 10 bevorzugt ist.

Bei der kontinuierlichen Verfahrensführung beträgt die Menge der (des) zur Hydrierung vorgesehenen Benzolpolycarbonsäure(esters) bzw. des Gemischs aus zwei oder mehr davon vorzugsweise ungefähr 0,05 bis ungefähr 3 kg pro Liter 15 Katalysator pro Stunde, weiter bevorzugt ungefähr 0,1 bis ungefähr 1 kg pro Liter Katalysator pro Stunde.

Als Hydriergase können beliebige Gase verwendet werden, die freien Wasserstoff enthalten und keine schädlichen Mengen an Katalysatorgiften, wie beispielsweise 20 CO, aufweisen. Beispielsweise können Reformerabgase verwendet werden. Vorzugsweise wird reiner Wasserstoff als Hydriergas verwendet.

Die erfindungsgemäße Hydrierung kann in Ab- oder Anwesenheit eines Lösungs- oder Verdünnungsmittels durchgeführt werden, d.h. es ist nicht erforderlich, die 25 Hydrierung in Lösung durchzuführen.

Vorzugsweise wird jedoch ein Lösungs- oder Verdünnungsmittel eingesetzt. Als Lösungs- oder Verdünnungsmittel kann jedes geeignete Lösungsmittel- oder Verdünnungsmittel eingesetzt werden. Die Auswahl ist dabei nicht kritisch, solange 30 das eingesetzte Lösungs- oder Verdünnungsmittel in der Lage ist, mit der (dem) zu

hydrierenden Benzoldicarbonsäure(ester) eine homogene Lösung zu bilden. Beispielsweise können die Lösungs- oder Verdünnungsmittel auch Wasser enthalten.

Beispiele geeigneter Lösungs- oder Verdünnungsmittel schließen die folgenden ein:

5

Geradkettige oder cyclische Ether, wie beispielsweise Tetrahydrofuran oder Dioxan, sowie aliphatische Alkohole, in denen der Alkylrest vorzugsweise 1 bis 10 Kohlenstoffatome, insbesondere 3 bis 6 Kohlenstoffatome aufweist.

10 Beispiele bevorzugt verwendbarer Alkohole sind i-Propanol, n-Butanol, i-Butanol und n-Hexanol.

Gemische dieser oder anderer Lösungs- oder Verdünnungsmittel können ebenfalls verwendet werden.

15

Die Menge des eingesetzten Lösungs- oder Verdünnungsmittels ist nicht in besonderer Weise beschränkt und kann je nach Bedarf frei gewählt werden, wobei jedoch solche Mengen bevorzugt sind, die zu einer 10 bis 70 Gew.-%igen Lösung der (des) zur Hydrierung vorgesehenen Benzoldicarbonsäure(esters) führen.

20

Besonders bevorzugt wird im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens das bei der Hydrierung gebildete Produkt, also das entsprechende Cyclohexanderivat als Lösungsmittel eingesetzt, gegebenenfalls neben anderen Lösungs- oder Verdünnungsmitteln. In jedem Fall kann ein Teil des im Verfahren gebildeten Produkts 25 der noch zu hydrierenden Benzolpolycarbonsäure oder des Derivats davon beigemischt werden. Bezogen auf das Gewicht der zur Hydrierung vorgesehenen Verbindung wird vorzugsweise die 1- bis 30fache, besonders bevorzugt die 5- bis 20fache, insbesondere die 5- bis 10fache Menge des Umsetzungsproduktes als Lösungs- oder Verdünnungsmittel zugemischt.

30

Wie bereits oben ausgeführt, umfaßt der erfindungsgemäß verwendete Begriff

"*Benzolpolycarbonsäuren oder Derivate davon*" sowohl die jeweiligen Benzolpolycarbonsäuren an sich sowie Derivate davon, wobei insbesondere Mono-, Di- oder ggf. Tri- oder Tetraester sowie Anhydride der Benzolpolycarbonsäuren zu nennen sind. Die eingesetzten Ester sind Alkyl-, Cykloalkyl- sowie Alkoxyalkylester, wobei
5 die Alkyl-, Cycloalkyl- sowie Alkoxyalkylgruppen in der Regel 1 bis 30, vorzugsweise 2 bis 20 und besonders bevorzugt 3 bis 18 Kohlenstoffatome umfassen und verzweigt oder linear sein können.

Im einzelnen sind zu nennen:

- 10 Terephthalsäurealkylester, wie z.B. Terephthalsäuremonomethylester, Terephthal-säuredimethylester, Terephthalsäurediethylester, Terephthalsäuredi-n-propylester, Terephthalsäuredi-n-butylester, Terephthalsäuredi-tert-butylester, Terephthalsäure-diisobutylester, Terephthalsäuremonoglykolester, Terephthalsäurediglykolester, Terephthalsäuredi-n-octylester, Terephthalsäurediisooctylester,
- 15 Terephthalsäuremono-2-ethylhexylester, Terephthalsäuredi-2-ethylhexylester, Terephthalsäuredi-n-nonyester, Terephthalsäurediisononyester, Terephthalsäuredi-n-decylester, Terephthalsäuredi-n- undecylester, Terephthalsäurediisodecylester, Terephthalsäurediisododecylester, Terephthalsäuredi-n-octadecylester, Terephthalsäurediisooctadecylester, Terephthalsäuredi-n-eicosylester, Tereph-
- 20 thalsäuremonocyclohexylester, Terephthalsäuredicyclohexylester;

Phthalsäurealkylester, wie z.B. Phthalsäuremonomethylester, Phthalsäuredimethylester, Phthalsäurediethylester, Phthalsäuredi-n-propylester, Phthalsäuredi-n-butylester, Phthalsäuredi-tert.-butylester, Phthalsäurediisobutylester, Phthalsäuremo-
25 noglykolester, Phthalsäurediglykolester, Phthalsäuredi-n-octylester, Phthalsäurediisooctylester, Phthalsäuredi-2-ethylhexylester, Phthalsäuredi-n-nonyester, Phthalsäurediisononyester, Phthalsäuredi-n-decylester, Phthalsäurediisodecylester, Phthalsäuredi-n-undecylester, Phthalsäurediisododecylester, Phthalsäuredi-n-octadecylester, Phthalsäurediisooctadecylester, Phthalsäuredi-n-eicosylester,
30 Phthalsäuremonocyclohexylester, Phthalsäuredicyclohexylester;

Isophthalsäurealkylester, wie z.B. Isophthalsäuremonomethylester, Isophthalsäuredimethylester, Isophthalsäurediethylester, Isophthalsäuredi-n-propylester, Isophthalsäuredi-n-butylester, Isophthalsäuredi-tert.-butylester, Isophthalsäurediisobutylester, Isophthalsäuremonoglykolester, Isophthalsäurediglykolester, Isophthalsäuredi-n-5 octylester, Isophthalsäurediisooctylester, Isophthalsäuredi-2-ethylhexylester, Isophthalsäuredi-n-nonyester, Isophthalsäurediisononyester, Isophthalsäuredi-n-decylester, Isophthalsäurediisodecylester, Isophthalsäuredi-n-undecylester, Isophthalsäurediisododecylester, Isophthalsäuredi-n-octadecylester, Isophthalsäurediisoctadecylester, Isophthalsäuredi-n-eicosylester, Isophthalsäuremonocyclo-10 exylester, Isophthalsäuredicyclohexylester.

Trimellitsäurealkylester, wie z.B. Trimellitsäuremonomethylester, Trimellitsäuredimethylester, Trimellitsäurediethylester, Trimellitsäuredi-n-propylester, Trimellitsäuredi-n-butylester, Trimellitsäuredi-tert-butylester, Trimellitsäurediisobutylester, Trimellitsäuremonoglykolester, Trimellitsäurediglykolester, Trimellitsäuredi-n-octylester, Trimellitsäurediisooctylester, Trimellitsäuredi-2-ethylhexylester, Trimellitsäuredi-n-nonyester, Trimellitsäurediisononyester, Trimellitsäuredi-n-decylester, Trimellitsäurediisodecylester, Trimellitsäuredi-n-undecylester, Trimellitsäurediisododecylester, Trimellitsäuredi-n-octadecyl- ester, Trimellitsäurediisoctadecylester, Trimellitsäuredi-n-eicosylester, Trimellitsäuremonocyclohexylester, Trimellitsäuredicyclohexylester sowie Trimellitsäuretrimethylester, Trimellitsäuretriethyllester, Trimellitsäuretri-n-propylester, Trimellitsäuretri-n-butylester, Trimellitsäuretri-tert-butylester, Trimellitsäuretriisobutylester, Trimellitsäuretriglykolester, Trimellitsäuretri-n-octylester, Trimellitsäuretriisooctylester, Trimellitsäuretri-2-ethylhexylester, Trimellitsäuretri-n-nonyester, Trimellitsäuretriisododecylester, Trimellitsäuretri-n-undecylester, Trimellitsäuretriisododecylester, Trimellitsäuretri-n-octadecylester, Trimellitsäuretriisoctadecylester, Trimellitsäuretri-n-eicosylester, Trimellitsäuretricyclohexylester.

30 Trimesinsäurealkylester, wie z.B. Trimesinsäuremonomethylester, Trimesinsäuredimethylester, Trimesinsäurediethylester, Trimesinsäuredi-n-propylester, Trimesinsä-

redi-n-butylester, Trimesinsäuredi-tert-butylester, Trimesinsäurediisobutylester,
Trimesinsäuremonoglykolester, Trimesinsäurediglykolester, Trimesinsäuredi-n-
octylester, Trimesinsäurediisoctylester, Trimesinsäuredi-2-ethylhexylester,
Trimesinsäuredi-n-nonylester, Trimesinsäurediisononylester, Trimesinsäuredi-n-
5 decylester, Trimesinsäurediisodecylester, Trimesinsäuredi-n-undecylester,
Trimesinsäurediisododecylester, Trimesinsäuredi-n-octadecylester, Trimesinsäuredi-
sooctadecylester, Trimesinsäuredi-n-eicosylester, Trimesinsäuremonocyclohexyle-
ster, Trimesinsäuredicyclohexylester, sowie Trimesinsäuretrimethylester, Trime-
säuretriethyllester, Trimesinsäuretri-n-propylester, Trimesinsäuretri-n-butylester,
10 Trimesinsäuretri-tert-butylester, Trimesinsäuretriisobutylester, Trime-
säuretriglykolester, Trimesinsäuretri-n-octylester, Trimesinsäuretriisooctylester,
Trimesinsäuretri-2-ethylhexylester, Trimesinsäuretri-n-nonylester, Trimesinsäuretri-
sododecylester, Trimesinsäuretri-n-undecylester, Trimesinsäuretriisododecylester,
Trimesinsäuretri-n-octadecylester, Trimesinsäuretriisooctadecylester, Trime-
15 säsäuretri-n-eicosylester, Trimesinsäuretricyclohexylester.

Hemimellitsäurealkylester, wie z.B. Hemimellitsäuremonomethylester, Hemimellit-
säuredimethylester, Hemimellitsäurediethylester, Hemimellitsäuredi-n-propylester,
Hemimellitsäuredi-n-butylester, Hemimellitsäuredi-tert-butylester, Hemimellitsäure-
20 diisobutylester, Hemimellitsäuremonoglykolester, Hemimellitsäurediglykolester,
Hemimellitsäuredi-n-octylester, Hemimellitsäurediisooctylester, Hemimellitsäuredi-
2-ethylhexylester, Hemimellitsäuredi-n-nonylester, Hemimellitsäurediisononylester,
Hemimellitsäuredi-n-decylester, Hemimellitsäurediisodecylester, Hemimellitsäuredi-
n-undecylester, Hemimellitsäurediisododecylester, Hemimellitsäuredi-n-octadecyle-
25 ster, Hemimellitsäurediisooctadecylester, Hemimellitsäuredi-n-eicosylester,
Hemimellitsäuremonocyclohexylester, Hemimellitsäuredicyclohexylester, sowie
Hemimellitsäuretrimethylester, Hemimellitsäuretriethyllester, Hemimellitsäuretri-n-
propylester, Hemimellitsäuretri-n-butylester, Hemimellitsäuretri-tert-butylester,
Hemimellitsäuretriisobutylester, Hemimellitsäuretriglykolester, Hemimellitsäuretri-
30 n-octylester, Hemimellitsäuretriisooctylester, Hemimellitsäuretri-2-ethylhexylester,
Hemimellitsäuretri-n-nonylester, Hemimellitsäuretriisododecylester, Hemimellit-

säuretri-n-undecylester, Hemimellitsäuretriisododecylester, Hemimellitsäuretri-n-octadecylester, Hemimellitsäuretriisooctadecylester, Hemimellitsäuretri-n-eicosylester, Hemimellitsäuretricyclohexylester.

- 5 Pyromellitsäurealkylester, wie z.B. Pyromellitsäuremonomethylester, Pyromellitsäuredimethylester, Pyromellitsäurediethylester, Pyromellitsäuredi-n-propylester, Pyromellitsäuredi-n-butylester, Pyromellitsäuredi-tert.-butylester, Pyromellitsäurediisobutylester, Pyromellitsäuremonoglykolester, Pyromellitsäurediglykolester, Pyromellitsäuredi-n-octylester, Pyromellitsäurediisooctylester, Pyromellitsäuredi-2-10 ethylhexylester, Pyromellitsäuredi-n-nonyester, Pyromellitsäurediisononyester, Pyromellitsäuredi-n-decylester, Pyromellitsäurediisododecylester, Pyromellitsäuredi-n-undecylester, Pyromellitsäurediisododecylester, Pyromellitsäuredi-n-octadecylester, Pyromellitsäurediisooctadecylester, Pyromellitsäuredi-n-eicosylester, Pyromellitsäuremonocyclohexylester, Pyromellitsäuretrimethylester, Pyromellitsäuretriethylster, Pyromellitsäuretri-n-propylester, Pyromellitsäuretri-n-butylester, Pyromellitsäuretri-tert-butylester, Pyromellitsäuretriisobutylester, Pyromellitsäuretriglykolester, Pyromellitsäuretri-n-octylester, Pyromellitsäuretriisooctylester, Pyromellitsäuretri-2-ethylhexylester, Pyromellitsäuretri-n-nonyester, Pyromellitsäuretriisododecylester, Pyromellitsäuretri-n-undecylester, Pyromellitsäuretriisododecylester, 20 Pyromellitsäuretri-n-octadecylester, Pyromellitsäuretriisooctadecylester, Pyromellitsäuretri-n-eicosylester, Pyromellitsäuretricyclohexylester, sowie Pyromellitsäuretetramethylester, Pyromellitsäuretetraethylster, Pyromellitsäuretetra-n-propylester, Pyromellitsäuretetra-n-butylester, Pyromellitsäuretetra-tert-butylester, Pyromellitsäuretraisobutylester, Pyromellitsäuretetraglykolester, Pyromellitsäuretetra-n-octylester, Pyromellitsäuretetraisoctylester, Pyromellitsäuretetra-2-ethylhexylester, Pyromellitsäuretetra-n-nonyester, Pyromellitsäuretetraisododecylester, Pyromellitsäuretetra-n-undecylester, Pyromellitsäuretetraisododecylester, Pyromellitsäuretetra-n-octadecylester, Pyromellitsäuretetraisoctadecylester, Pyromellitsäuretetra-n-eicosylester, Pyromellitsäuretracyclohexylester.

Selbstverständlich können auch Gemische aus zwei oder mehr dieser Verbindungen eingesetzt werden.

Bei den erfindungsgemäß erhaltenen Produkten handelt es sich dabei stets um die
5 entsprechenden Cyclohexanpolycarbonsäuren oder Cyclohexanpolycarbonsäurederivate.

Ferner betrifft die vorliegende Erfindung die folgenden neuen Cyclohexanpolycarbonsäuren oder Cyclohexanpolycarbonsäurederivate an sich:

10

Cyclohexan-1,2-dicarbonsäuredi(isopentyl)ester, erhältlich durch Hydrierung von Di(isopentyl)phthalat mit der Chemical Abstracts Registry- Nummer (im folgenden: CAS Nr.) 84777-06-0;

15 Cyclohexan-1,2-dicarbonsäuredi(isoheptyl)ester, erhältlich durch Hydrierung von Di(isoheptyl)phthalat mit der CAS Nr. 71888-89-6;

Cyclohexan-1,2-dicarbonsäuredi(isononyl)ester, erhältlich durch Hydrierung eines Di(isononyl)phthalats mit der CAS Nr. 68515-48-0;

Cyclohexan-1,2-dicarbonsäuredi(isononyl)ester, erhältlich durch Hydrierung eines Di(isononyl)phthalats mit der CAS Nr. 28553-12-0, basierend auf n-Buten;

20 Cyclohexan-1,2-dicarbonsäuredi(isononyl)ester, erhältlich durch Hydrierung eines Di(isononyl)phthalats mit der CAS Nr. 28553-12-0 basierend auf Isobuten; ein 1,2-Di-C₉-Ester der Cyclohexandicarbonsäure, erhältlich durch Hydrierung eines Di(nonyl)phthalats mit der CAS Nr. 68515-46-8;

ein Cyclohexan-1,2-dicarbonsäuredi(isodecyl)ester erhältlich durch Hydrierung eines

25 Di(isodecyl)phthalats mit der CAS Nr. 68515-49-1; ein 1,2-Di-C₇₋₁₁-Ester der Cyclohexandicarbonsäure, erhältlich durch Hydrierung des entsprechenden Phthalsäureesters mit der CAS Nr. 68515-42-4; ein 1,2-Di-C₇₋₁₁-Ester der Cyclohexandicarbonsäure, erhältlich durch Hydrierung der Di-C₇₋₁₁-Phthalate mit folgenden CAS Nr.

30 111 381-89-6,
111 381 90-9,

111 381 91-0,
68515-44-6,
68515-45-7 und
3648-20-7;

5 ein 1,2-Di-C₉₋₁₁-Ester der Cyclohexanddicarbonsäure, erhältlich durch Hydrierung eines Di-C₉₋₁₁-Phthalats mit der CAS Nr. 98515-43-5;
ein 1,2-Di(isodecyl)cyclohexanddicarbonsäureester, erhältlich durch Hydrierung eines Di(isodecyl)phthalats, das hauptsächlich aus Di-(2-propylheptyl)phthalat besteht;
ein 1,2-Di-C₇₋₉-Cyclohexanddicarbonsäureester, erhältlich durch Hydrierung des
10 entsprechenden Phthalsäureesters, der verzweigtkettige oder lineare C₇₋₉-Alkylestergruppen aufweist; entsprechende beispielsweise als Ausgangsprodukte verwendbare Phthalsäureester haben die folgende CAS Nr.:
Di-C_{7,9}-Alkylphthalat mit der CAS Nr. 111 381-89-6;
Di-C₇-Alkylphthalat mit der CAS Nr. 68515-44-6; und
15 Di-C₉-Alkylphthalat mit der CAS Nr. 68515-45-7.

Darüberhinaus betrifft die vorliegende Erfindung auch die Verwendung von Cyclohexanpolycarbonsäureestern, insbesondere der mit dem erfindungsgemäßen Verfahren
20 erhaltenen Cyclohexanpolycarbonsäureester als Weichmacher in Kunststoffen, wobei hier allgemein Diester und Triester mit Alkylgruppen mit 3 bis 18 Kohlenstoffatomen bevorzugt und die oben genannten, individuell aufgeführten Ester mit 3 bis 18 Kohlenstoffatomen insbesondere bevorzugt sind.

25 Weiter bevorzugt werden die oben explizit aufgeführten neuen C₅-, C₇-, C₉-, C₁₀-, C₇₋₁₁-, C₉₋₁₁- und C_{7,9}-Ester der 1,2-Cyclohexanddicarbonsäure, die durch Hydrierung der entsprechenden Phthalate erhältlich sind und weiter bevorzugt die Hydrierungsprodukte der kommerziell erhältlichen Benzolcarbonsäureester mit den Handelsnamen Jayflex DINP (CAS Nr. 68515-48-0), Jayflex DIDP (CAS Nr.
30 68515-49-1), Palatinol 9-P, Vestinol 9 (CAS Nr. 28553-12-0), TOTM-I (CAS Nr. 3319-31-1), Linplast 68-TM und Palatinol N (CAS Nr. 28553-12-0) als

Weichmacher in Kunststoffen eingesetzt. Darunter bevorzugt ist wiederum die Verwendung dieser Verbindungen bzw. von Gemische daraus als Weichmacher in Massenkunststoffen, wie z.B. PVC, PVB, sowie PVAc.

5 Verglichen mit den bislang hauptsächlich als Weichmacher verwendeten Phthalaten besitzen die erfindungsgemäß verwendeten Cyclohexanpolycarbonsäure(derivate) eine niedrigere Dichte und Viskosität und führen u.a. zu einer Verbesserung der Kälteflexibilität des Kunststoffs gegenüber der Verwendung der entsprechenden Phthalate als Weichmacher, wobei Eigenschaften wie Shore A-Härte und
10 mechanische Eigenschaften der resultierenden Kunststoffe identisch zu denen sind, die bei Verwendung von Phthalaten resultieren. Ferner besitzen die erfindungsgemäß verwendeten Cyclohexanpolycarbonsäure(derivate) ein besseres Verarbeitungsverhalten im Dry-Blend und als Folge eine erhöhte Produktionsgeschwindigkeit sowie in Plastisol-Verarbeitungen Vorteile durch eine
15 deutlich niedrigere Viskosität gegenüber den entsprechenden Phthalaten.

Im folgenden soll nunmehr das erfindungsgemäße Verfahren anhand einiger Ausführungsbeispiele näher erläutert werden.

20

BEISPIELE

Herstellungsbeispiel

25 Ein meso-/makroporöser Aluminiumoxidträger in Form von 4 mm-Extrudaten, der eine BET-Oberfläche von 238 m²/g und ein Porenvolumen von 0,45 ml/g besaß, wurde mit einer wäßrigen Ruthenium-(III)-nitrat-Lösung, die eine Konzentration von 0,8 Gew.-% aufwies, getränkt. 0,15 ml/g (ungefähr 33 % des Gesamtvolumens) der Poren des Trägers besaßen einen Durchmesser im Bereich von 50 nm bis 10.000
30 nm und 0,30 ml/g (ungefähr 67% des Gesamt Porenvolumens) der Poren des

Trägers wiesen einen Porendurchmesser im Bereich von 2 bis 50 nm auf. Das während des Tränkens vom Träger aufgenommene Lösungsvolumen entsprach dabei in etwa dem Porenvolumen des verwendeten Trägers.

5 Anschließend wurde der mit der Ruthenium-(III)-nitrat-Lösung getränkten Träger bei 120 °C getrocknet und bei 200 °C im Wasserstrom aktiviert (reduziert). Der so hergestellte Katalysator enthielt 0,05 Gew.-% Ruthenium, bezogen auf das Gewicht des Katalysators.

10 Beispiel 1

In einem 300 ml-Druckreaktor wurden 10 g des Ru-Katalysators gemäß Herstellungsbeispiel in einem Katalysator-Korbeinsatz vorgelegt und mit 197 g (0,5 mol) Diisooctylphthalat versetzt. Die Hydrierung wurde mit reinem Wasserstoff bei 15 einem konstanten Druck von 200 bar und einer Temperatur von 80 °C durchgeführt. Es wurde solange hydriert, bis kein Wasserstoff mehr aufgenommen wurde (4 h). Der Reaktor wurde anschließend entspannt. Der Umsatz des Diisooctylphthalats betrug 100%. Die Ausbeute an Di-isooctylhexahydrophthalat lag bei 99,7%, bezogen auf die Gesamtmenge des eingesetzten Diisooctylphthalats.

20

Beispiel 2

In einem 300 ml-Druckreaktor wurden 10 g des Ru-Katalysators in einem 25 Katalysator-Korbeinsatz vorgelegt und mit 194 g (0,46 mol) Diisononylphthalat versetzt. Die Hydrierung wurde mit reinem Wasserstoff bei einem konstanten Druck von 100 bar und einer Temperatur von 80 °C durchgeführt. Es wurde solange hydriert, bis kein Wasserstoff mehr aufgenommen wurde (10 h). Anschließend wurde der Reaktor entspannt. Der Umsatz an Diisononylphthalat betrug 100%. Die 30 Ausbeute an Diisononylhexahydrophthalat lag bei 99,5%, bezogen auf die

Gesamtmenge des eingesetzten Diisononylphthalats.

5 Beispiel 3

In einem 300 ml-Druckreaktor wurden 10 g des Ru-Katalysators gemäß Herstellungsbeispiel in einem Katalysator-Korbeinsatz vorgelegt und mit 195 g (2,3 mol) Diisododecylphthalat versetzt. Die Hydrierung wurde mit reinem Wasserstoff 10 bei einem konstanten Druck von 200 bar und einer Temperatur von 80 °C durchgeführt. Es wurde solange hydriert, bis kein Wasserstoff mehr aufgenommen wurde (4 h). Der Reaktor wurde anschließend entspannt. Der Umsatz an Diisododecylphthalat betrug 100%. Die Ausbeute an Di-isododecylhexahydrophthalat lag bei 99,5%, bezogen auf die eingesetzte Menge an Diisododecylphthalat.

15

Beispiel 4

In einem 300 ml-Druckreaktor wurden 10 g des Ru-Katalysators in einem 20 Katalysator-Korbeinsatz vorgelegt und mit 38,4 g (0,2 mol) Isophthalsäure-dimethylester, gelöst in 100 g THF, versetzt. Die Hydrierung wurde mit reinem Wasserstoff bei einem konstanten Druck von 200 bar und einer Temperatur von 80 °C durchgeführt. Es wurde solange hydriert, bis kein Wasserstoff mehr aufgenommen wurde, und der Reaktor anschließend entspannt. Der Umsatz des 25 Isophthalsäuredimethylesters betrug 95,3%. Die Ausbeute an Hexahydro-Isophthalsäuredimethylester lag bei 95,3%.

Beispiel 5

5 In einem 300 ml-Druckreaktor wurden 10 g des Ru-Katalysators in einem Katalysator-Korbeinsatz vorgelegt und mit 25,2 g (0,1 mol) Trimesinsäuretrimethylester, gelöst in 100 g THF, versetzt. Die Hydrierung wurde mit reinem Wasserstoff bei einem konstanten Druck von 200 bar und einer Temperatur von 120 °C durchgeführt. Es wurde solange hydriert, bis kein Wasserstoff mehr aufgenommen wurde, und der Reaktor anschließend entspannt. Der Umsatz des Trimesinsäuretrimethylesters betrug 97%. Die Ausbeute an Hexahydro-Trimesinsäuretrimethylester lag bei 93%.

15 Beispiel 6

In einem 300 ml-Druckreaktor wurden 10 g des Ru-Katalysators in einem Katalysator-Korbeinsatz vorgelegt und mit 25,2 g (0,1 mol) Trimellitsäuretrimethylester, gelöst in 100 g THF, versetzt. Die Hydrierung wurde mit reinem Wasserstoff bei einem konstanten Druck von 200 bar und einer Temperatur von 120 °C durchgeführt. Es wurde solange hydriert, bis kein Wasserstoff mehr aufgenommen wurde, und der Reaktor anschließend entspannt. Der Umsatz des Trimellitsäuretrimethylesters betrug 35%. Die Ausbeute an Hexahydro-Trimellitsäuretrimethylester lag bei 33%.

25

Beispiel 7

In einem 300 ml-Druckreaktor wurden 10 g des Ru-Katalysators in einem Katalysator-Korbeinsatz vorgelegt und mit 10,0 g (0,03 mol) Pyromellitsäure-

tetramethylester, gelöst in 100 g THF, versetzt. Die Hydrierung wurde mit reinem Wasserstoff bei einem konstanten Druck von 200 bar und einer Temperatur von 80 °C durchgeführt. Es wurde solange hydriert, bis kein Wasserstoff mehr aufgenommen wurde, und der Reaktor anschließend entspannt. Der Umsatz des 5 Pyromellitsäuretetramethylesters betrug 45%. Die Ausbeute an Hexahydro-Pyromellitsäuretetramethylester lag bei 44%.

Beispiel 8

10

In einem 1,2 l-Druckreaktor wurden 53 g des geträgerten Ru-Katalysators in einem Katalysator-Korbeinsatz vorgelegt und mit 800 g (1,9 mol) Jayflex DINP (CAS Nr. 68515-48-0) versetzt. Die Hydrierung wurde mit reinem Wasserstoff bei einem konstanten Druck von 200 bar und einer Temperatur vom 100°C durchgeführt. Es 15 wurde so lange hydriert, bis kein Wasserstoff mehr aufgenommen wurde (6 h) und der Reaktor anschließend entspannt. Der Umsatz an Jayflex DINP betrug 100%. Die Ausbeute des entsprechenden Cyclohexandicarbonsäureesters lag bei 99,5%, bezogen auf die Gesamtmenge des eingesetzten Jayflex DINP.

20

Beispiel 9

In einem 0,3 l-Druckreaktor wurden 10 g des geträgerten Ru-Katalysators in einem Katalysator-Korbeinsatz vorgelegt und mit 150 g (0,35 mol) Palatinol 9-P versetzt. 25 Die Hydrierung wurde mit reinem Wasserstoff bei einem konstanten Druck von 200 bar und einer Temperatur von 120°C durchgeführt. Es wurde so lange hydriert, bis kein Wasserstoff mehr aufgenommen wurde (2 h) und der Reaktor anschließend entspannt. Der Umsatz an Palatinol 9-P betrug 100%. Die Ausbeute des entsprechenden Cyclohexandicarbonsäureesters lag bei 99,4%, bezogen auf die 30 Gesamtmenge des eingesetzten Palatinol 9-P (1,2-Di(nonyl, linear und verzweigt)-

benzoldicarbonsäureester).

Beispiel 10

5 In einem 1,2 l-Druckreaktor wurden 53 g des geträgernten Ru-Katalysators in einem Katalysator-Korbeinsatz vorgelegt und mit 780 g (1,87 mol) Vestinol 9 (CAS Nr. 28553-12-0) versetzt. Die Hydrierung wurde mit reinem Wasserstoff bei einem konstanten Druck von 200 bar und einer Temperatur von 120°C durchgeführt. Es wurde so lange hydriert, bis kein Wasserstoff mehr aufgenommen wurde (4 h) und der
10 Reaktor anschließend entspannt. Der Umsatz an Vestinol 9 betrug 100%. Die Ausbeute des entsprechenden Cyclohexandicarbonsäureesters lag bei 99,4%, bezogen auf die Gesamtmenge des eingesetzten Vestinol 9.

15 Beispiel 11

In einem 1,2 l-Druckreaktor wurden 53 g des geträgernten Ru-Katalysators in einem Katalysator-Korbeinsatz vorgelegt und mit 760 g (1,7 mol) Jayflex DIDP (CAS Nr. 68515-49-1) versetzt. Die Hydrierung wurde mit reinem Wasserstoff bei einem konstanten Druck von 200 bar und einer Temperatur von 100°C durchgeführt. Es wurde so lange hydriert, bis kein Wasserstoff mehr aufgenommen wurde (10 h) und der Reaktor anschließend entspannt. Der Umsatz an Jayflex DIDP betrug 100%. Die Ausbeute des entsprechenden Cyclohexandicarbonsäureesters lag bei 99,5%, bezogen auf die Gesamtmenge des eingesetzten Jayflex DIDP.

25

Beispiel 12

In einem 1,2 l-Druckreaktor wurden 53 g des geträgernten Ru-Katalysators in einem Katalysator-Korbeinsatz vorgelegt und mit 800 g (1,56 mol) TOTM-I (1,2,4-Tri(2-
30 ethylhexyl)benzoltricarbonsäureester) versetzt. Die Hydrierung wurde mit reinem

Wasserstoff bei einem konstanten Druck von 200 bar und einer Temperatur von 100°C durchgeführt. Es wurde so lange hydriert, bis kein Wasserstoff mehr aufgenommen wurde (20 h) und der Reaktor anschließend entspannt. Der Umsatz an TOTM-I betrug 95 %. Die Ausbeute des entsprechenden Cyclohexandicarbonsäureesters lag bei 94 %, bezogen auf die Gesamtmenge des eingesetzten TOTM-I.

Beispiel 13

10 In einem 300 ml-Druckreaktor wurden 10 g des geträgernten Ru-Katalysators in einem Katalysator-Korbeinsatz vorgelegt und mit 150 g (0,32 mol) Linplast 68-TM (1,2,4-Tri(lineare C₆₋₈-alkyl)benzoltricarbonsäureester) versetzt. Die Hydrierung wurde mit reinem Wasserstoff bei einem konstanten Druck von 200 bar und einer Temperatur von 120°C durchgeführt. Es wurde so lange hydriert, bis kein Wasserstoff mehr aufgenommen wurde (11 h) und der Reaktor anschließend entspannt. Der Umsatz an Linplast 68-TM betrug 100 %. Die Ausbeute des entsprechenden Cyclohexandicarbonsäureesters lag bei 99,2 %, bezogen auf die Gesamtmenge des eingesetzten Linplast 68-TM.

20 Beispiel 14

Ein senkrecht stehendes Hochdruckrohr aus Edelstahl mit einem inneren Durchmesser von 30 mm und einer Länge von 2,2 m wurde mit 1,4 l des geträgernten Ru-Katalysators gefüllt. Im Fall der Sumpffahrweise wurden 0,45 kg/h 25 Palatinol N (CAS Nr. 28553-12-0) mit reinem Wasserstoff bei einer mittleren Temperatur von 125°C und einem Druck von 200 bar von unten nach oben durch den Reaktor gepumpt. Ein Teil des Reaktionsproduktes wurde nach Verlassen des Hochdruckreaktors zusammen mit neuem Palatinol N erneut in den Reaktor gepumpt, das restliche Reaktionsprodukt in einem Auffangbehälter entspannt. 30 Abgaskontrolliert wurde mit einem 20 %-igem Überschuß des theoretisch benötigten

Wasserstoffs hydriert. Die gaschromatographische Analyse des Reaktionsaustrages zeigte, daß Palatinol N zu 99,5% umgesetzt worden war. Der entsprechende Cyclohexandicarbonsäureester konnte mit einer Selektivität von 99,2% erhalten werden. Um die verbleibenden 0,5% Palatinol N aus dem Reaktionsaustrag zu 5 entfernen, wurde dieser mit 1 kg/h von unten nach oben durch den Reaktor gepumpt und der Austrag in einen Auffangbehälter entspannt. Die Wasserstoffzudosierung wurde wie oben beschrieben beibehalten. Palatinol N konnte danach nicht mehr im Austrag nachgewiesen werden. Die Selektivität zum entsprechenden Cyclohexandicarbonsäureester betrug nach der zweiten Hydrierung 99%. Als 10 Nebenkomponenten konnten etwa 1% Leichtsieder (Komponenten mit einem niedrigeren Siedepunkt, als der des Cyclohexandicarbonsäureester) nachgewiesen werden. Diese liessen sich mittels Wasserdampfdestillation bei 170°C und einem Druck von 50 mbar abreichern. Der Reaktionsaustrag bestand nach dieser Aufarbeitung aus 99,7% Cyclohexandicarbonsäureester.

Patentansprüche

5

1. Verfahren zur Hydrierung einer Benzolpolycarbonsäure oder eines Derivats davon oder eines Gemischs aus zwei oder mehr davon durch Inkontaktbringen der Benzolpolycarbonsäure oder des Derivats davon oder des Gemischs aus zwei oder mehr davon mit einem Wasserstoff enthaltenden Gas in Gegenwart eines Katalysators, der als Aktivmetall mindestens ein Metall der VIII. Nebengruppe des Periodensystems alleine oder zusammen mit mindestens einem Metall der I. oder VII. Nebengruppe des Periodensystems, aufgebracht auf einem Träger, umfaßt, dadurch gekennzeichnet, daß der Träger Makroporen aufweist, mit der Maßgabe, daß, sofern Terephthalsäuredimethylester hydriert wird, die Hydrierung mit einem Katalysator, der als Aktivmetall Ruthenium alleine oder zusammen mit mindestens einem Metall der I., VII. oder VIII. Nebengruppe des Periodensystems, aufgebracht auf einem Träger, umfaßt, wobei der Träger einen mittleren Porendurchmesser von mindestens 50 nm und eine BET-Oberfläche von höchstens 30 m²/g aufweist und die Menge des Aktivmetalls 0,01 bis 30 Gew.- %, bezogen auf das Gesamtgewicht des Katalysator, beträgt, wobei das Verhältnis der Oberflächen des Aktivmetalls und des Katalysatorträgers kleiner 0,05 ist, und/oder eines Katalysators, der als Aktivmetall Ruthenium alleine oder zusammen mit mindestens einem Metall der I., VII. oder VIII. Nebengruppe des Periodensystems in einer Menge von 0,01 bis 30 Gew.- %, bezogen auf das Gesamtgewicht des Katalysators, aufgebracht auf einem Träger, umfaßt, wobei 10 bis 50% des Porenvolumens des Trägers von Makroporen mit einem Porendurchmesser im Bereich von 50 nm bis 10.000 nm und 50 bis 90% des Porenvolu-

mens des Trägers von Mesoporen mit einem Porendurchmesser im Bereich von 2 bis 50 nm gebildet werden, wobei sich die Summe der Anteile der Porenvolumina zu 100% addiert, ausgeschlossen ist.

- 5 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Katalysator als Aktivmetall mindestens ein Metall der VIII. Nebengruppe des Periodensystems alleine oder zusammen mit mindestens einem Metall der I. oder VII. Nebengruppe des Periodensystems, aufgebracht auf einem Träger, umfaßt, wobei der Träger einen mittleren Porendurchmesser von mindestens 50 nm und eine 10 BET-Oberfläche von höchstens 30 m²/g aufweist und die Menge des Aktivmetalls 0,01 bis 30 Gew.- %, bezogen auf das Gesamtgewicht des Katalysator, beträgt.
3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Katalysator als Aktivmetall mindestens ein Metall der VIII. Nebengruppe des Periodensystems alleine oder zusammen mit mindestens einem Metall der I. oder VII. Nebengruppe des Periodensystems in einer Menge von 0,01 bis 30 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Katalysators, aufgebracht auf einem Träger, umfaßt, wobei 10 bis 50% des Porenvolumens des Trägers von Makroporen 15 mit einem Porendurchmesser im Bereich von 50 nm bis 10.000 nm und 50 bis 90% des Porenvolumens des Trägers von Mesoporen mit einem Porendurchmesser im Bereich von 2 bis 50 nm gebildet werden, wobei sich die Summe 20 der Anteile Porenvolumina zu 100% addiert.
- 25 4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Katalysator als Aktivmetall mindestens ein Metall der VIII. Nebengruppe des Periodensystems alleine oder zusammen mit mindestens einem Metall der I. oder VII. Nebengruppe des Periodensystems in einer Menge von 0,01 bis 30 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Katalysators, aufgebracht auf einem Träger, umfaßt, wobei der Träger einen mittleren Porendurchmesser von mindestens 0,1 30 µm, und eine BET-Oberfläche von höchstens 15 m²/g aufweist.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Benzolpolycarbonsäure oder das Derivat davon ausgewählt wird aus der Gruppe bestehend aus Mono- und Dialkylestern der Phthalsäure,
5 Terephthalsäure und Isophthalsäure, Mono-, Di- und Trialkylestern der Trimellitsäure, der Trimesinsäure und Hemimellitsäure, Mono-, Di-, Tri- und Tetraalkylestern der Pyromellitsäure, wobei die Alkylgruppen linear oder verzweigt sein können und jeweils 3 bis 18 Kohlenstoffatome aufweisen, Anhydriden der Phthalsäure, Trimellitsäure und Hemimellitsäure, Pyromellitsäuredianhydrid und Gemischen aus zwei oder mehr davon.
10
6. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der Träger Aktivkohle, Siliciumcarbid, Aluminiumoxid, Siliciumdioxid, Titandioxid, Zirkoniumdioxid, Magnesiumoxid, Zinkoxid oder ein Gemisch
15 aus zwei oder mehr davon enthält.
7. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Hydrierung in Gegenwart eines Lösungs- oder Verdünnungsmittels durchgeführt wird.
20
8. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Hydrierung kontinuierlich durchgeführt wird.
9. Cyclohexan-1,2-dicarbonsäuredi(isopentyl)ester, erhältlich durch Hydrierung
25 von Di(isopentyl)phthalat mit der Chemical Abstracts Registry- Nummer (im folgenden: CAS Nr.) 84777-06-0;
Cyclohexan-1,2-dicarbonsäuredi(isoheptyl)ester, erhältlich durch Hydrierung von Di(isoheptyl)phthalat mit der CAS Nr. 71888-89-6;
Cyclohexan-1,2-dicarbonsäuredi(isononyl)ester, erhältlich durch Hydrierung
30 eines Di(isononyl)phthalts mit der CAS Nr. 68515-48-0;
Cyclohexan-1,2-dicarbonsäuredi(isononyl)ester, erhältlich durch Hydrierung

eines Di(isononyl)phthalats mit der CAS Nr. 28553-12-0, basierend auf n-Buten;

Cyclohexan-1,2-dicarbonsäuredi(isononyl)ester, erhältlich durch Hydrierung eines Di(isononyl)phthalats mit der CAS Nr. 28553-12-0, basierend auf Isobuten;

5 ein 1,2-Di-C₉-Ester der Cyclohexandicarbonsäure, erhältlich durch Hydrierung eines Di(nonyl)phthalats mit der CAS Nr. 68515-46-8;

ein Cyclohexan-1,2-dicarbonsäuredi(isodecyl)ester erhältlich durch Hydrierung eines Di(isodecyl)phthalats mit der CAS Nr. 68515-49-1;

10 ein 1,2-Di-C₇₋₁₁-Ester der Cyclohexandicarbonsäure, erhältlich durch Hydrierung des entsprechenden Phthalsäureesters mit der CAS Nr. 68515-42-4;

ein 1,2-Di-C₇₋₁₁-Ester der Cyclohexandicarbonsäure, erhältlich durch Hydrierung der Di-C₇₋₁₁-Phthalate mit folgenden CAS Nr.:

111 381-89-6,

15 111 381 90-9,

111 381 91-0,

68515-44-6,

68515-45-7 und

3648-20-7;

20 ein 1,2-Di-C₉₋₁₁-Ester der Cyclohexandicarbonsäure, erhältlich durch Hydrierung eines Di-C₉₋₁₁-Phthalats mit der CAS Nr. 98515-43-5;

ein 1,2-Di(isodecyl)cyclohexandicarbonsäureester, erhältlich durch Hydrierung eines Di(isodecyl)phthalats, das hauptsächlich aus Di-(2-propylheptyl)phthalat besteht;

25 ein 1,2-Di-C₇₋₉-Cyclohexandicarbonsäureester, erhältlich durch Hydrierung des entsprechenden Phthalsäureesters, der verzweigtkettige oder lineare C₇₋₉-Alkylestergruppen aufweist.

10. Verwendung eines Cyclohexandicarbonsäureesters oder eines Cyclohexantricarbonsäureesters oder eines Gemisches aus zwei oder mehr davon als Weichmacher in Kunststoffen.

11. Verwendung nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß der Weichmacher mindestens eine Verbindung gemäß Anspruch 9 umfaßt.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

| |
|-------------------------|
| national Application No |
| PCT/EP 98/08346 |

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 6 C07C69/75 C07C67/303 C07C51/36 C07C61/09 C08K5/12

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 C07C C08K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category ° | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|------------|---|-----------------------|
| A | US 5 286 898 A (BRUCE L.GUSTAFSON) 15 February 1994 cited in the application see column 3, line 40 - line 59 see column 4, line 49 - column 5, line 7 see column 5 - column 8; claims --- | 1 |
| A | EP 0 603 825 A (TOWA CHEMICAL INDUSTRY CO.LTD.) 29 June 1994 cited in the application see page 10; claims --- | 1 |
| X | US 2 070 770 A (WILLIAM JOHN AMEND) 16 February 1937 see page 2, right-hand column, line 12 - line 22 see page 3, left-hand column, line 6 - line 13 --- | 9-11 |
| | | -/- |

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

° Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

20 April 1999

Date of mailing of the international search report

29/04/1999

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Kinzinger, J

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

| | |
|---|--|
| International Application No PCT/EP 98/08346 | |
|---|--|

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|----------|---|-----------------------|
| X | WO 97 21792 A (NEW JAPAN CHEMICAL CO., LTD) 19 June 1997 * abstract * ----- | 9 |
| X | DATABASE WPI Week 9512 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 95-085556 XP002100461 & JP 07 011074 A (NEW JAPAN CHEMICAL CO LTD), 13 January 1995 see abstract ----- | 9-11 |
| X | DATABASE WPI Week 9503 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 95-019405 XP002100462 & JP 06 306252 A (NEW JAPAN CHEMICAL CO LTD), 1 November 1994 see abstract ----- | 9-11 |

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 98/08346

| Patent document cited in search report | Publication date | Patent family member(s) | | | Publication date |
|--|------------------|-------------------------|------|------------|------------------|
| US 5286898 | A 15-02-1994 | CA 2165207 | C, C | 22-12-1994 | |
| | | CN 1099745 | A | 08-03-1995 | |
| | | DE 69412827 | D | 01-10-1998 | |
| | | DE 69412827 | T | 14-01-1999 | |
| | | EP 0703894 | A | 03-04-1996 | |
| | | ES 2120054 | T | 16-10-1998 | |
| | | JP 8511775 | T | 10-12-1996 | |
| | | SG 47888 | A | 17-04-1998 | |
| | | WO 9429260 | A | 22-12-1994 | |
| EP 603825 | A 29-06-1994 | JP 6184041 | A | 05-07-1994 | |
| | | DE 69320775 | D | 08-10-1998 | |
| | | US 5430184 | A | 04-07-1995 | |
| US 2070770 | A 16-02-1937 | NONE | | | |
| WO 9721792 | A 19-06-1997 | JP 9217073 | A | 19-08-1997 | |
| | | JP 9249890 | A | 22-09-1997 | |
| | | JP 9221690 | A | 26-08-1997 | |

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

nationales Aktenzeichen

PCT/EP 98/08346

| | | | | | |
|--|-----------|------------|-----------|-----------|----------|
| A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES | | | | | |
| IPK 6 | C07C69/75 | C07C67/303 | C07C51/36 | C07C61/09 | C08K5/12 |

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 6 C07C C08K

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

| Kategorie ³ | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile | Betr. Anspruch Nr. |
|------------------------|--|--------------------|
| A | US 5 286 898 A (BRUCE L.GUSTAFSON) 15. Februar 1994 in der Anmeldung erwähnt siehe Spalte 3, Zeile 40 – Zeile 59 siehe Spalte 4, Zeile 49 – Spalte 5, Zeile 7 siehe Spalte 5 – Spalte 8; Ansprüche ---- | 1 |
| A | EP 0 603 825 A (TOWA CHEMICAL INDUSTRY CO.LTD.) 29. Juni 1994 in der Anmeldung erwähnt siehe Seite 10; Ansprüche ---- | 1 -/- |

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

| | |
|---|---|
| <p>³ Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :</p> <p>"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist</p> <p>"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist</p> <p>"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)</p> <p>"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht</p> <p>"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist</p> | <p>"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist</p> <p>"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden</p> <p>"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist</p> <p>"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist</p> |
|---|---|

| | |
|---|---|
| Datum des Abschlusses der internationalen Recherche | Absendedatum des internationalen Recherchenberichts |
|---|---|

20. April 1999

29/04/1999

| | |
|---|---|
| Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016 | Bevollmächtigter Bediensteter Kinzinger, J |
|---|---|

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

nationales Aktenzeichen

PCT/EP 98/08346

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

| Kategorie° | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile | Betr. Anspruch Nr. |
|------------|---|--------------------|
| X | US 2 070 770 A (WILLIAM JOHN AMEND) 16. Februar 1937 siehe Seite 2, rechte Spalte, Zeile 12 - Zeile 22 siehe Seite 3, linke Spalte, Zeile 6 - Zeile 13 --- | 9-11 |
| X | WO 97 21792 A (NEW JAPAN CHEMICAL CO., LTD) 19. Juni 1997 * abstract * --- | 9 |
| X | DATABASE WPI Week 9512 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 95-085556 XP002100461 & JP 07 011074 A (NEW JAPAN CHEMICAL CO LTD), 13. Januar 1995 siehe Zusammenfassung --- | 9-11 |
| X | DATABASE WPI Week 9503 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 95-019405 XP002100462 & JP 06 306252 A (NEW JAPAN CHEMICAL CO LTD), 1. November 1994 siehe Zusammenfassung ----- | 9-11 |

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

nationales Aktenzeichen

PCT/EP 98/08346

| Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument | Datum der Veröffentlichung | Mitglied(er) der Patentfamilie | | | Datum der Veröffentlichung |
|--|-------------------------------|--|--|--|--|
| US 5286898 A | 15-02-1994 | CA 2165207 A,C CN 1099745 A DE 69412827 D DE 69412827 T EP 0703894 A ES 2120054 T JP 8511775 T SG 47888 A WO 9429260 A | | | 22-12-1994 08-03-1995 01-10-1998 14-01-1999 03-04-1996 16-10-1998 10-12-1996 17-04-1998 22-12-1994 |
| EP 603825 A | 29-06-1994 | JP 6184041 A DE 69320775 D US 5430184 A | | | 05-07-1994 08-10-1998 04-07-1995 |
| US 2070770 A | 16-02-1937 | KEINE | | | |
| WO 9721792 A | 19-06-1997 | JP 9217073 A JP 9249890 A JP 9221690 A | | | 19-08-1997 22-09-1997 26-08-1997 |